

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



#2

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 61 080.3

**Anmeldetag:** 8. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Polycarbonat-Zusammensetzungen

**IPC:** C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Oktober 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agur.

### Polycarbonat-Zusammensetzungen

5 Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte, flammwidrige Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserter Kerbschlagzähigkeit im Tieftemperaturbereich.

10 Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen sind aus zahlreichen Anwendungen bekannt. Die EP-A 0 640 655 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten, die mit monomeren und/oder oligomeren organischen Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können.

15 Die EP-A 0 363 608 offenbart flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren organischen Phosphaten als Flammschutzadditive.

20 Die US 5 061 745 beschreibt Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und organischen Monophosphaten als Flammschutzadditive.

25 In keinem dieser Dokumente werden Formmassen mit guter Tieftemperaturzähigkeit beschrieben, die für Anwendungen im Fahrzeugbereich wie Kfz- oder Schienenfahrzeuge, im Flugzeugbau, Schiffbau und anderen Feldern geeignet wären.

30 Der Einsatz flammwidriger Polycarbonat-Zusammensetzungen für Anwendungen, beispielsweise im Fahrzeugbereich, erfordert eine Eigenschaftskombination aus hoher mechanischer Festigkeit auch im Tieftemperaturbereich und exzellenter Flammwidrigkeit. Häufig umfassen diese Anwendungen sicherheitsrelevante Teile, die hohen Schlag- oder Stoßbeanspruchungen ausgesetzt sein können. Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, schlagzähmodifizierte und gleichzeitig flamm-

widrige Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften im Tieftemperaturbereich bereitzustellen.

5 Gelöst wird diese Aufgabe durch schlagzähmodifizierte, flammwidrige, Pfropfpolymerisat enthaltende, Polycarbonat-Zusammensetzungen mit einer Kerbschlagzähigkeit von größer als etwa  $20 \text{ k/J m}^2$ , vorzugsweise größer als etwa  $25 \text{ k/J m}^2$ , gemessen nach ISO 180 1A bei  $-20^\circ\text{C}$ .

10 Vorteilhaft ist, dass die Anforderungen V-0 gemäß UL 94 V Test durch die erfindungsgemäße Polycarbonat-Zusammensetzung erfüllt sind. Dies bedeutet, dass ein Probekörper aus den erfindungsgemäßen Polycarbonat-Zusammensetzungen nicht länger als 10 Sekunden nach Einwirkung einer Testflamme brennen darf; die Probekörper zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 Sekunden bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probesatz; sie enthalten keine Probekörper, 15 die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Probekörper, die länger als 30 Sekunden nach Entfernen der Testflamme brennen.

20

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das gewünschte Eigenschaftsbild mit Polycarbonat-Zusammensetzungen erreicht, die

- 25 A) ein aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
- B) einen Schlagzähmodifikator,
- C) gegebenenfalls ein thermoplastisches Homo- und/oder Copolymer und
- 30 D) eine Phosphorverbindung

enthalten.

Das Verhältnis von reinem Pfpfopolymerisat (Schlagzähmodifikator) zu kautschukfreiem Polymerisat in der erfindungsgemäßen Polycarbonat-Zusammensetzung ist größer als 1,5, vorzugsweise größer als 2 und in am meisten bevorzugter Weise größer als 2,5. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Polycarbonat-Zusammensetzung eine Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B 120 größer als etwa 100°C auf.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt

A) 40 bis 99, insbesondere 60 bis 98,5 Gew.-Teile Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,

B) 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Schlagzähmodifikator,

C) 0 bis 30, insbesondere 0 bis 25 Gew.-Teile Homo- und/oder Copolymer und

D) 0 bis 30, insbesondere 1 bis 25 Gew.-Teile Phosphorverbindung,

20

wobei die Summe der Gewichtsteile 100 ergibt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Komponenten der tieftemperaturzähen, flammwidrig ausgerüsteten Polycarbonat-Zusammensetzungen werden nachfolgend beispielhaft erläutert.

25

#### Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate (Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell,

30

"Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

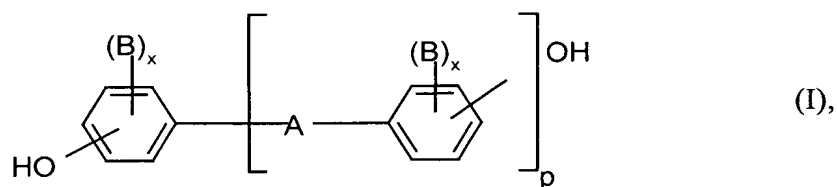
5

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate kann durch Umsetzen von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenab-

10

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)

15



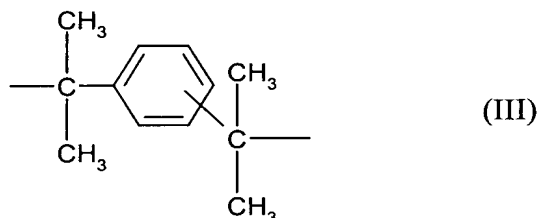
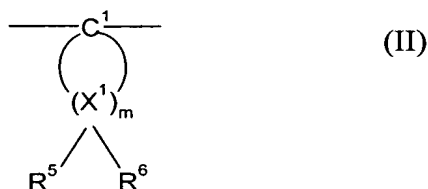
wobei

20

A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub> bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

25

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



5 B jeweils C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

10 p 1 oder 0 sind, und

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

15 X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

20 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A). Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen beispielsweise mittels Ultrazentrifuge oder durch Streulichtmessung) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 15.000 bis 80.000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.



Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind beispielsweise aus der US 3 419 634 bekannt und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan enthaltender Copolycarbonate wird in der DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester carbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyester carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub> bis C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

- 5 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten. Sie können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

10 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzenophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie  
15 Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4-6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan,  
20 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

25

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und  
30 Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen

Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

5 Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{\text{rel}}$ ) der aromatischen Polycarbonate und Polyester carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,20 bis 1,32 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

10 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden. Sie können in der Zusammensetzung in einer Menge von 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5, Gewichtsteilen enthalten sein.

#### Komponente B

15

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

20

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfundlagen mit Glasübergangstemperaturen  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< 0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $< -20^{\circ}\text{C}$ .

25 Die Pfropfundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,2 bis 1  $\mu\text{m}$ .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

30 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol)

und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

5 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid.

10 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat. Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

15 Für die Pffropfpolymerisate B geeignete Pffropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

20 Bevorzugte Pffropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke, beispielsweise auf Basis Butadien und Isopren, oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< 0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $< -10^{\circ}\text{C}$  liegt. Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

30 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind beispielsweise ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in

Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

- 5 Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsions- oder Massepolymerisation hergestellt.

10 Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

15 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

20 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

25

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter

30 einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Allyl-

methacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat. Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2. Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung

(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Die Pffropfpolymerisate können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 und in am meisten bevorzugter Weise 2 bis 25 Gewichtsteilen eingesetzt werden. Es können auch Mischungen verschiedener Pffropfpolymerisate vorliegen.

#### Komponente C

10

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

15

Geeignet sind als Vinyl(Co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

20

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

25

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acryl-nitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, und/oder Derivate, wie Anhydride und Imide, ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

30

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

5 Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

10 Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

15 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

20 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

25 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4,



2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan  
5 (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.  
10

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.  
15

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.  
20

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.  
25

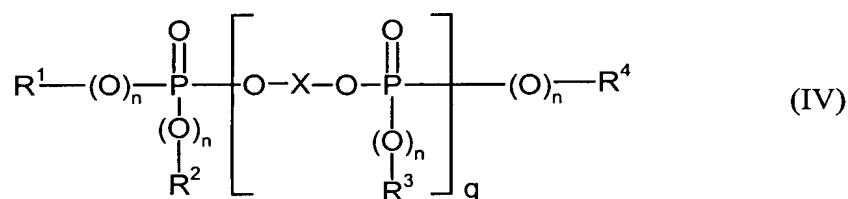
Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Die Vinyl(co)polymerisate oder Polyalkylenterephthalate können in Mengen von 0 bis 45, vorzugsweise 1 bis 30 und besonders bevorzugt 2 bis 25 Gewichtsteilen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein.  
30

Komponente D

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel (D) im erfindungsgemäßen Sinne sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammenschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $C_1$  bis  $C_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes  $C_5$  bis  $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Aryl oder  $C_7$  bis  $C_{12}$ -Aralkyl,

$n$  unabhängig voneinander, 0 oder 1

$q$  0 bis 30 und

$X$  einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen,

der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

5 Bevorzugt stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl. Die aromatischen Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

10

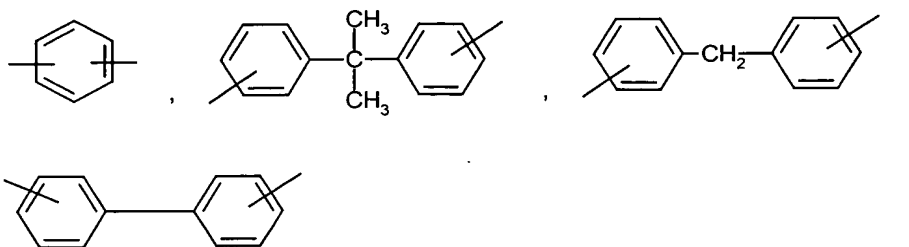
X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

15

n in der Formel (IV) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0 bis 30. Bei Einsatz von Mischungen verschiedener Komponenten der Formel (IV) können Mischungen vorzugsweise zahlen-  
20 gemittelte q-Werte von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 verwendet werden.

X steht besonders bevorzugt für



25

oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

5 Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (IV), die sich vom Bisphenol A ableiten, ist besonders vorteilhaft, da die mit dieser Phosphorverbindung ausgerüsteten Zusammensetzungen eine besonders hohe Spannungsriß- und Hydrolysebeständigkeit sowie eine besonders geringe Neigung zur Belagsbildung bei der Spritzgussverarbeitung aufweisen. Des weiteren lässt sich mit diesen Flamm-

10 schutzmitteln eine besonders hohe Wärmeformbeständigkeit erzielen.

Als erfindungsgemäße Komponente C können Monophosphate ( $q=0$ ), Oligophosphate ( $q=1-30$ ) oder Mischungen aus Mono- und Oligophosphaten eingesetzt werden.

15 Monophosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester,

20 Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente C. Formel (IV) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in

25 analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

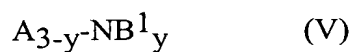
Die mittleren q-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode

30 (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mi-

schung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

Phosphonatamine sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (V)

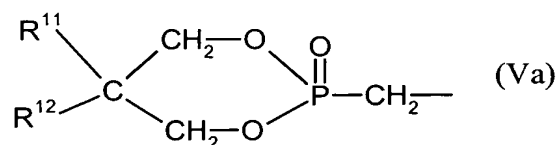
5



in welcher

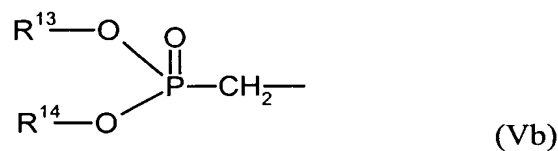
10

A für einen Rest der Formel (Va)



oder (Vb)

15



steht,

20

$R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Aryl, stehen,

25

$R^{13}$  und  $R^{14}$  unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Aryl stehen oder

R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>3</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

5

B<sup>1</sup> unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C<sub>2</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>-Aryl steht.

10

B<sup>1</sup> steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder Halogen substituiertes C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

15

Alkyl in R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

20

Substituiertes Alkyl in R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

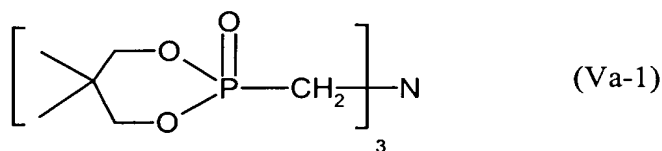
25

C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>-Aryl steht in R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> können zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie direkt gebunden sind, und dem Phosphoratom eine Ringstruktur bilden.

30

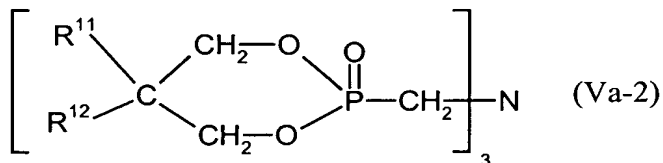
Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5,,,5,,,-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2,,,-trioxid der Formel (Va-1)

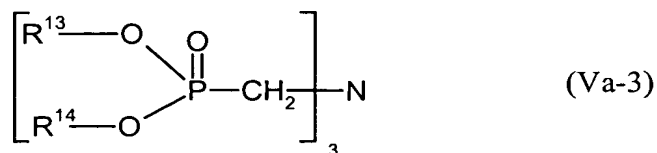


- 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxide; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

Bevorzugt sind weiterhin:

- 20 Verbindungen der Formel (Va-2) oder (Va-3)



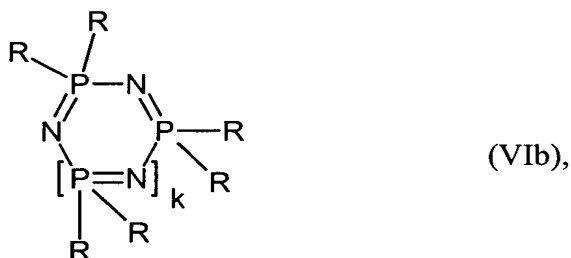
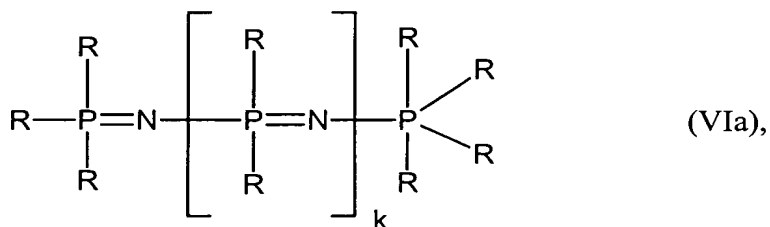


wobei

- 5  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Va-2) und (Va-1). Die Herstellung der Phosphonatamine ist beispielsweise in US-PS 5 844 028 beschrieben.

- 10 Phosphazene sind Verbindungen der Formeln (VIa) und (VIb)



- 15 worin

- R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, oder  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ -Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes
- 20



C<sub>5</sub> bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C<sub>7</sub> bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, steht,

- 5      k      für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Beispielhaft seien Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene genannt. Bevorzugt ist  
10      Phenoxyphosphazen.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein. Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A  
15      728 811, DE-A 1 961668 und WO 97/40092 beschrieben.

Die Flammenschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden. Das Phosphor enthaltende Flammenschutzmittel kann in einer Menge von 0,1 bis 30, vorzugsweise 1  
20      bis 25 und in am meisten bevorzugter Weise 2 bis 20 Gewichtsteilen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden.

#### Komponente E

25      Die Flammenschutzmittel entsprechend Komponente D werden oft in Kombination mit sogenannten Antidrippingmitteln verwendet, welche die Neigung des Materials zum brennenden Abtropfen im Brandfall verringern. Beispielhaft seien hier Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern genannt. Diese können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum  
30      Einsatz kommen. Bevorzugt werden fluorierte Polyolefine als Antidrippingmittel

eingesetzt. Die fluorierten Polyolefine sind im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-Teilen in der Mischung enthalten.

5 Fluorierte Polyolefine sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 0 640 655 beschrieben. Sie werden unter der Marke Teflon<sup>®</sup> 30N von DuPont vertrieben.

10 Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate (Komponente B) oder mit einer Emulsion eines Copolymerisats, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis eingesetzt werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Pffropfpolymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

15 Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Pffropfpolymerisat (Komponente B) oder einem Copolymerisat, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis, eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit einem Pulver oder Granulat des Pffropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundiert.

20 Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril und deren Gemische. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.

30 Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 60 Gew.-%.

Komponente F

Die Komponente F umfasst feinstteilige anorganische Pulver, die nur in bis zu einer  
5 Menge zugesetzt werden dürfen, so dass die beanspruchte Kerbschlagzähigkeit  
erhalten bleibt.

Geeignete feinstteilige anorganische Pulver F bestehen vorzugsweise aus wenigstens  
einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5.  
10 Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5.  
Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5.  
Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, oder aus Verbindungen dieser Metalle mit  
wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel,  
Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium.

15 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige  
Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate,  
Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

20 Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, Phosphaten,  
Hydroxiden, vorzugsweise aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ , Böhmit,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
Aluminiumphosphate, Eisenoxide, ferner  $\text{TiN}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{AlO(OH)}$ ,  $\text{SB}_2\text{O}_3$  Eisenoxide,  
25  $\text{NaSO}_4$ , Vanadianoxide, Zinkborat, Silikate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-,  
dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls  
verwendbar.

Des weiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen ober-  
flächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu er-  
zielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen er-  
30 zeugen.

Besonders bevorzugt sind hydrathaltige Aluminiumoxide, z.B. Böhmit oder  $\text{TiO}_2$ .

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Nanopartikel sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

5

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$ , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

10

Das anorganische Pulver wird in Mengen von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Material in die thermoplastische Formmasse eingearbeitet.

15

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

20

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven und wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z.B. durch Cofällung einer wäßrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

25

Weitere Bestandteile

30

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittrastearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

5

Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum und Titandioxid.

10

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-  
schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flamm-  
schutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol,  
anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen,  
wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie  
Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummeta-  
borat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammonium-  
molybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid  
und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

20

Die Füll- und Verstärkungsstoffe sowie zusätzliche Flamm-  
schutzmittel dürfen nur in solchen Mengen der erfindungsgemäßen Formmasse zugesetzt werden, dass diese  
den geforderten Kerbschlagzähigkeitswert nicht unterschreitet.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die  
jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von  
200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppel-  
wellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

5 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, insbesondere der kurzen Nachbrennzeit, und ihrer guten mechanischen Eigenschaften im Tieftemperaturbereich und ihre hohe Wärmeformbeständigkeit zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an mechanischen Eigenschaften im Tieftemperaturbereich wie etwa im Fahrzeugbereich. Aufgrund der Wärmeformbeständigkeit und rheologischen Eigenschaften sind Verarbeitungstemperaturen von >240°C bevorzugt.

15 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Außer für Fahrzeug-Anwendungen sind die Zusammensetzungen noch für folgende Anwendungen geeignet: Haushaltsgeräte, Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für Schienenfahrzeuge. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben, Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Busse, andere Kraftfahrzeuge und Luftfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von 25 Kleintieren, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

5

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

**Beispiele**

Entsprechend den Angaben der Tabelle 1 werden fünf Polycarbonat-Zusammensetzungen hergestellt zu Prüfkörpern weiterverarbeitet und geprüft.

5

**Komponente A1**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,272, gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

10

**Komponente A2**

Verzweigtes Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,34, gemessen in Methylenchlorid als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/ml.

15

**Komponente B**

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,32 \mu\text{m}$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

25

**Komponente C**

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/ Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

30

**Komponente D1**



Triphenylphosphat, Disflamoll TP® der Bayer AG.

Komponente D2

5

m-Phenylen-bis(di-phenylphosphat), Fyrolflex® der AKZO Nobel Chemicals GmbH.

Komponente D3

10

Bisphenol-A-basierendes Oligophosphat, Reofos BAPP der Great Lakes Chem.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

15

Das Mischen der Komponenten der Zusammensetzungen erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

20

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt. Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>. Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,6 mm gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

<b>Tabelle 1</b>					
Zusammensetzung [Gew.-%]	1	2	3	4	5
A1	69,8	83,1	69,1	70,0	-
A2					81,4
B	12,0	7,5	13,0	10,7	8,2
C	6,1	2,0	6,3	5,5	-
D1	11,3	6,6	-	-	-
D2	-	-	10,8	-	-
D3	-	-	-	13,0	10,0
PTFE	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
Verhältnis B/C	1,96	3,75	2,0	1,94	*
$a_k$ -20°C [kJ/m²]	24	25	27	25	38
Vicat B120 [°C]	90	109	95	102	114
UL94 V bei 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

\* keine Komponente C vorhanden

Die im unteren Teil der Tabelle dargestellten Ergebnisse

5

zeigen, dass alle Proben die gewünschte Kerbschlagzähigkeit bei -20 °C, eine gute bis sehr gute Wärmeformbeständigkeit aufweisen und die geforderte Flammwidrigkeit besitzen. Unter Flammwidrigkeit im Sinn der Erfindung kann beispielsweise das Erreichen einer V-O-Bewertung in Dicken  $\leq 3,2$  mm, vorzugsweise  $\leq 1,6$  mm, verstanden werden.

**Patentansprüche**

1. Schlagzähmodifizierte, flammwidrige Pfropfpolymerisat enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzung mit einer Kerbschlagzähigkeit von größer als 20 kJ/m<sup>2</sup>, gemessen nach ISO 180 1A bei -20°C.  
5
2. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 1, die die Anforderungen V-0 gemäß UL 94 V erfüllt.
- 10 3. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Verhältnis von reinem Pfropfpolymerisat (B) zu einem kautschukfreiem Polymerisat (C) größer als 1,5, vorzugsweise größer als 2 und in am meisten bevorzugter Weise größer als 2,5 ist.
- 15 4. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Polycarbonat ein aromatisches Polyestercarbonat oder ein Gemisch aus aromatischem Polycarbonat und Polyestercarbonat ist.
- 20 5. Polycarbonatzusammensetzung nach 4, worin das Polycarbonat oder Polyestercarbonat in einer Menge von 40 bis 99, insbesondere 60 bis 98,5 Gew.-Teilen, enthalten ist.
6. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Pfropfpolymerisat (B) aufgebaut ist aus  
25  
B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf  
B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungs-temperatur < 10°C, vorzugsweise < 0°C und in am  
30 meisten bevorzugter Weise < -20°C.

7. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Ppropfpolymerisat in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teilen enthalten ist.
- 5 8. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, worin das kautschukfreie Polymerisat mindestens ein thermoplastisches Polymer wie ein Vinyl(Co)polymerisat oder ein Polyalkylenterephthalat enthalten ist.
- 10 9. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin das thermoplastische Polymer in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-Teile, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile, in der Zusammensetzung enthalten ist.
- 15 10. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin eine Phosphorverbindung, insbesondere ein Oligophosphat, in einer Menge von 0 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1 bis 25, Gewichtsteilen enthalten ist.
- 20 11. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin fluorierte Polyolefine, organische Additive und/oder anorganische Teilchen wie Talk, Glimmer, Wollastonit, Quarz, Titandioxid und nanoskalige Verbindungen enthalten sind.
- 25 12. Formkörper, enthaltend eine schlagzähmodifizierte Ppropfpolymerisat enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 30 13. Formkörper nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Teil eines Kraftfahrzeugs, Schienenfahrzeugs, Luftfahrzeugs oder Wasserfahrzeugs ist.

**Polycarbonat-Zusammensetzungen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Schlagzähmodifizierte, flammwidrige Pfropfpolymerisat enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzung mit einer Kerbschlagzähigkeit von größer als 20 kJ/m<sup>2</sup>, gemessen nach ISO 180 1A bei -20°C.